

ELECTRODIALYSIS USING BIPOLAR MEMBRANE

Patent Number: JP7258878
Publication date: 1995-10-09
Inventor(s): UMEMURA KAZUO; others: 02
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7258878
Application Number: JP19940053788 19940324
Priority Number(s):
IPC Classification: C25B15/00 ; C08J5/22
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent an increase in voltage of an electrodialytic cell after the resumption of operation by treating the bipolar membrane with an anion- contg. aq. soln. forming an acid salt-type inorg. ion exchanger when the operation of the cell into which the membrane is inserted is suspended.

CONSTITUTION: An acid salt-type inorg. ion is allowed to exist in the interface between the cation exchange membrane and anion-exchange membrane to constitute the bipolar membrane to be incorporated into an electrodialytic cell. Zr, Ti, Sn, Ge, Hf, Ta, Nb, Fe, Al, Ga, In or Th is used for the metallic cation forming the acid salt-type inorg. ion exchanger. Meanwhile, the oxyacid anion of V, As, Nb, Sb, Ta, Mo, Te, W, Se, Si or Cr is used for the anion in addition to phosphate anion. Zirconium phosphate is preferably used from the standpoint of the excellent ionic conductivity and stability. Further, a crystalline acid salt-type inorg. ion exchanger is preferably from the viewpoint of stability.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



特開平7-258878

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 15/00	3 0 3			
C 0 8 J 5/22				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-53788

(22) 出願日 平成6年(1994)3月24日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 梅村 和郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 長沼 力

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

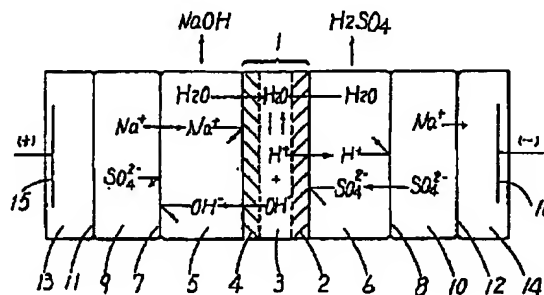
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 パイポラ膜使用の電気透析方法

(57) 【要約】

【目的】パイポラ膜を組み込んだ電気透析槽において、運転の休止を経ても、電気透析槽の電圧上昇のない電気透析方法を提供する。

【構成】陽イオン交換膜2と陰イオン交換膜4の界面に酸性塩型無機イオン交換体層を介在せしめたパイポラ膜1を組み込んだ電気透析槽の運転休止時に、該パイポラ膜1を、酸性塩型無機イオン交換体を形成するアニオンを含有する水溶液で処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の界面に酸性塩型無機イオン交換体層を介在せしめたバイポーラ膜を組み込んだ電気透析槽の運転休止時において、該バイポーラ膜を、酸性塩型無機イオン交換体を形成するアニオンを含有する水溶液で処理することを特徴とするバイポーラ膜使用の電気透析方法。

【請求項2】酸性塩型無機イオン交換体が結晶性無機イオン交換体であることを特徴とする請求項1のバイポーラ膜使用の電気透析方法。

【請求項3】酸性塩型無機イオン交換体がリン酸ジルコニウムであり、アニオンがリン酸イオンであることを特徴とする請求項1のバイポーラ膜使用の電気透析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バイポーラ膜を使用した電気透析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】バイポーラ膜の陰イオン交換膜側を陽極側、陽イオン交換膜側を陰極側にして電流を印加すると、水が分裂 (split) して水素イオンと水酸イオンに解離することは、Friletteが1956年に報告しており、広く知られている。

【0003】バイポーラ膜はこの能力を有するために有用であり、陰イオン交換膜及び／又は陽イオン交換膜とともに電気透析槽に組み込み、電気透析を行うことにより、芒硝などの中性塩を原料として硫酸と苛性ソーダなどの酸とアルカリを製造できることが知られている。酸やアルカリの製造コストの面から考えると、電気透析槽のユニットセル電圧が小さく、また同時に酸及びアルカリの生成効率が低い必要がある。特にバイポーラ膜による電圧降下が小さく、水解離の電流効率が高く、これらの性能が長期にわたって発現されなければならない。

【0004】バイポーラ膜及びその製造方法は、すでにいくつかのものが報告されている。例えば、スチレンージビニルベンゼン共重合体をベースとするフィルムの片面をスルホン化等の処理により陽イオン交換基を導入し、もう一方の片面を4級化アンモニウム基の陰イオン交換基を導入してなるバイポーラ膜が特公昭60-31860号及び特開昭63-95235号に開示されている。また、予め製造された陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを熱と圧力で融着させることによって製造するバイポーラ膜が米国特許第3,372,101号に、ポリビニルアミンを接着剤として用いて接合するバイポーラ膜が特開昭61-207444号に開示されている。

【0005】しかし、これらのバイポーラ膜は同一膜中に陽イオン交換基と陰イオン交換基を有するため、これらの反対の電荷を持つ基が相互に侵入してイオンの結合し、中性の層を形成し、大きな電圧降下を生じる欠点を有している。

【0006】これを回避するために、米国特許4,253,900号、特公昭60-35936号に高い架橋構造を有するイオン交換樹脂をカチオン交換層とアニオン交換層の間に導入し、反対の電荷を有する基の相互侵入を防ぐバイポーラ膜が開示されている。また、積層界面に無機化合物を介在させて後プレスすることによって製造するバイポーラ膜が特開昭59-47235号及び特表平3-505894号に開示されている。

【0007】しかし、これらのいずれのバイポーラ膜を用いた電気透析方法も次のとき欠点を有している。即ち、高架橋イオン交換樹脂を界面に介在させる場合、高架橋といえども有機物ではイオン交換基の相互侵入を防ぎ得ず、経時的な電圧降下の増加を生ずる。また、界面に無機化合物を介在させる場合も、界面に存在する無機化合物の量が極めて少なく、それらの物質が次第に膜外に溶出し、やはり経時的な電圧降下の上昇を生じてしまう。したがって、これらのバイポーラ膜を組み込んだ電気透析槽のユニットセル電圧は経時的に上昇することになる。

【0008】また、バイポーラ膜を組み込んだ電気透析槽の運転休止時、すなわちバイポーラ膜に通電されていない状態で、バイポーラ膜が電気透析槽内に残った酸、又はアルカリに接すると、バイポーラ膜に剥離やブリストが生じる場合がある。かかる場合、再び電気透析槽の運転を開始するとバイポーラ膜の電圧降下が大きくなり、電気透析槽の電圧が上昇して正常運転が困難になってしまう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の如きバイポーラ膜を組み込んだ電気透析槽において、運転の休止を経ても、電気透析槽の電圧上昇のない電気透析方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の界面に酸性塩型無機イオン交換体層を介在せしめたバイポーラ膜を組み込んだ電気透析槽の運転休止時において、該バイポーラ膜を、酸性塩型無機イオン交換体を形成するアニオンを含有する水溶液で処理することを特徴とする電気透析方法により達成される。

【0011】本発明における酸性塩型無機イオン交換体を形成する金属カチオンとしては、Zr、Ti、Sn、Ge、Hf、Ta、Nb、Fe、Al、Ga、In又はThなどが使用される。また、アニオンとしては、リン酸アニオンのほか、V、As、Nb、Sb、Ta、Mo、Te、W、Se、Si又はCrなどの酸素酸アニオンが使用される。なかでも金属イオンが3個以上のカチオンからなる酸性塩型無機イオン交換体が安定であり、好ましく用いられる。そのなかでもリン酸ジルコニウムがイオン伝導性、安定性にも優れ、好ましく用いられ

る。さらに酸性塩型無機イオン交換体は結晶性であることが安定性の面から好ましい。

【0012】本発明でバイポーラ膜の処理に使用されるアニオンは、好ましくは、該バイポーラ膜に含まれる酸性塩型無機イオン交換体を形成し得るアニオンであればいずれのものも使用でき、代表的には上記に例示したアニオンである。そのなかでもリン酸アニオンが、オルトリン酸又はリン酸ナトリウムとして安価に入手でき、好ましく用いられる。

【0013】かかるアニオンは、これを含有する水溶液として使用されるが、かかる水溶液は、イオン交換水などの純水の水溶液、好ましくは可溶性の塩を含有する水溶液でそのpHが1~10のものが使用できる。可溶性の塩としては、バイポーラ膜を使用した電気透析槽の運転に一般に使用される、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の中性塩が好ましく使用される。

【0014】水洗液に含有される上記アニオンの濃度は、好ましくは0.1ppm~10wt%、特に10ppm~1wt%が好ましく用いられる。

【0015】本発明での上記アニオンを含有する水溶液での処理は、電気透析槽の休止時に電気透析槽を解体し、バイポーラ膜を取り出して浸漬する方法、又は電気透析槽の休止時に該電気透析槽の酸室、アルカリ室及び塩室から、それぞれ酸、アルカリ及び塩の水溶液を抜き出して、これらの画室に対して上記アニオンを含有する水溶液を供給し、循環するとき方法が好ましい。これらバイポーラ膜の処理は、好ましくは5~70℃、好ましくは常温にて好ましくは1分~1時間にて実施される。

【0016】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、かかる実施例により本発明が制限されるものではない。

【0017】【実施例1】スチレン-ジビニルベンゼン共重合体よりなり、ポリプロピレン織布にて補強した4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜（イオン交換容量3.0ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚120μm）上に結晶性リン酸ジルコニウムの分散液を塗布して乾燥し、厚さ5μmのリン酸ジルコニウム層を形成させた。しかる後に $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ （ CF_3 ） OCF_2 、 CF_2 、 SO_2 、 H との共重合体からなる陽イオン交換膜（イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂、厚さ80μm）を190℃、70kg/cmでプレスし、バイポーラ膜を製造した。

【0018】図1の電気透析槽において、両極室13、14及び中性塩室9、10に15重量%の硫酸ナトリウム水溶液を供給し、アルカリ室5は生成される水酸化ナトリウムの濃度が20重量%となるようにイオン交換水を調節して供給するとともに、酸室6は生成される硫酸

水溶液の濃度が10重量%となるようにイオン交換水を添加した。

【0019】陽イオン交換膜7、11、12にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体系スルホン酸膜（イオン交換容量3.3ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚140μm）を用い、陰イオン交換膜8にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体系弱塩基性陰イオン交換膜（イオン交換容量2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚120μm）を用いた。60℃にて電流密度10A/dm²の電気透析を行ったところ、バイポーラ膜による電圧降下は1.0V、水の解離効率は95%以上であり、電気透析槽のユニットセル電圧は2.2V、酸及びアルカリの生成効率は80%であった。

【0020】この電気透析槽運転後、電流を停止し、直ちに電気透析槽内の酸、アルカリ、塩水溶液を抜き出し、1000ppmのオルトリン酸を添加した0.5Nの硫酸ナトリウム水溶液（pH=2）を各室に内部循環し、バイポーラ膜を処理した。処理後、水洗液を電気透析槽内に張り込み、そのまま保持した。2週間後、再び電気透析槽の運転を行ったが、バイポーラ膜にはプリスターの発生はみられず、またバイポーラ膜の電圧降下、電気透析槽のユニットセル電圧の上昇もみられなかった。

【0021】【実施例2】実施例1と同様の電気透析槽を用いて、同様の運転を行った後、電流を停止し、直ちに電気透析槽を解体しバイポーラ膜を取り出し、これを1wt%のオルトリン酸を添加した1Nの塩化ナトリウム水溶液（pH=1.8）に浸漬し保管した。1ヶ月後再び電気透析槽に組み込んで運転を行ったが、バイポーラ膜にはプリスターの発生はみられず、またバイポーラ膜の電圧降下、電気透析槽のユニットセル電圧の上昇もみられなかった。

【0022】【比較例1】実施例1と同様の電気透析槽を用いて、同様の運転を行った後、電流を停止し、電気透析槽内をそのまま放置し、再び電気透析槽の運転を行ったところ、バイポーラ膜の電圧が2.5V、電気透析槽のユニットセル電圧は3.7Vに上昇した。電槽を解体したところ、バイポーラ膜にプリスターが発生していた。

【0023】【比較例2】実施例1と同様の電気透析槽を用いて、同様の運転を行った後、電流を停止し、直ちに電気透析槽を解体しバイポーラ膜を取り出して、1Nの塩化ナトリウム水溶液（pH=6）に浸漬し保管した。1ヶ月後再び電気透析槽に組み込んで運転を行ったところ、バイポーラ膜の電圧が1.5V、電気透析槽のユニットセル電圧は2.7Vに上昇した。電気透析槽を解体したが、バイポーラ膜にはプリスターは発生していなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】バイポーラ膜を評価する電気透析装置の模式図

【符号の説明】

- 1 : パイプーラ膜
 2 : 陽イオン交換層
 3 : 両イオン交換層の界面領域
 4 : 陰イオン交換層
 5 : アルカリ室
 6 : 酸室

- 7、11、12 : 陽イオン交換膜
 8 : 陰イオン交換膜
 9、10 : 中性塩室
 13 : 陽極室
 14 : 陰極室
 15 : 陽極
 16 : 陰極

【図1】

